

【学位論文審査の要旨】

1 研究の目的

微細流路内の物質輸送の計測制御は、Lab-on-a-Chip と呼ばれる化学合成・分析システムや燃料電池などの小型エネルギーデバイスの開発と実用において極めて重要である。微細流路は、試料の微量化、比表面積の増加による反応効率や熱伝達率の向上という利点を有するが、物質輸送の観点では、層流状態の流体間で界面が形成され、拡散法則に従う物質輸送と律速された化学反応が同時進行するという特徴を有する。このような反応拡散現象はマクロ的には濃度分布の変化として表れるため、現象のモニタリングや分析には濃度イメージングが欠かせない。特に反応系では反応物と生成物の同時イメージングが必要となるが、屈折率、偏光、蛍光、ラマン分光を利用した従来の光学的手法では、原理的に物質種を区別できない場合が多く、加えて、空間走査によって過渡的な濃度変化に追従できない場合もあり、同時イメージングの実現は困難であった。以上の要請と課題を踏まえ、本研究は近赤外分光法を基盤とする新たな多成分濃度同時イメージング法を提案し、測定法としての確立と、反応拡散の学理および工学応用のための新たな知見を得ることを目的として実施された。

2 研究の方法と結果

本論文では、まず代表的な電解質および糖・アルコール水溶液の近赤外吸収スペクトルを測定し、溶質種、濃度、温度が及ぼす影響を調査した。その結果、各物質の濃度や温度に対して敏感な波長域とともに、非依存の波長(等吸収点)がすべての水溶液に存在することを明らかにした。この分光学的事実より、それらの波長を組み合わせた多成分濃度測定法を提案し、酸アルカリ中和反応を対象に、反応物である塩酸・水酸化ナトリウムと生成物である塩化ナトリウムの3成分測定のための重回帰モデルを提示した。重回帰モデルの作成にあたっては、スペクトルデータに対するPLS(Partial Least Square)分析結果を用いて寄与率の高い波長を選択し、重回帰分析に利用することによって、最終的に3波長のみを説明変数とする重回帰式を導いた。これらの選択波長に基づき、干渉フィルタとステップモーターで構成される波長スイッチングデバイスを開発し、近赤外照射・検出系と組み合わせた多成分濃度の同時イメージングシステムを構築した。濃度分解能は、上記3成分の場合、0.1 M 程度となり、本手法が多くの反応拡散測定に対して十分な精度を有することを確認した。

次に、同時イメージング法による微細流路内の拡散現象の可視化実験を行った。非反応系の実験では、各溶質分子の拡散速度の違いに応じた濃度分布が形成されることを示し、液液界面近傍での濃度勾配の時間変化から相互拡散係数を決定した。中和反応系の実験では、Y字型微細流路を流れる塩酸と水酸化ナトリウム水溶液は平行層流を形成し、流路中央の界面を境に明瞭に区別され、対照的に、塩化ナトリウムは界面で生成し全体に拡散していく様子が示された。画像から求められた濃度は化学量論的に妥当な値となり、加えて、

数値解析結果と一致することも示された。

さらに、溶液間の密度や相互拡散係数の差異により生じる液液界面の不安定現象を分析した。その結果、密度差と拡散係数比の相対関係によって不安定化への遷移時間が変化することが明らかとなった。重力方向に対して上下に液層が形成されている場合は、上側の密度が高いほど、下側の拡散係数が大きいほど遷移時間が短縮し、不安定化が促進された。これに対して、界面で化学反応を生じる場合は、生成物と反応物との相互拡散が不安定化に寄与するため、界面を挟んで二つの異なる不安定パターンが同時に現れることを明らかにした。以上の不安定現象は溶液混合を著しく促進させ、反応拡散に大きな影響を及ぼすが、これまで可視定量的な分析はなされておらず、本研究の成果は反応拡散の現象解明と制御に寄与すると考えられる。

3 審査の結果

本論文は近赤外分光法を基盤とする多成分濃度の同時イメージング法を提案し、微細流路内を流れる水溶液間での反応拡散現象を可視化、分析した研究である。測定手法の開発、多成分濃度イメージング、液液界面の不安定現象の分析に関する内容で論文は構成され、各々の内容について方法、結果、考察が詳述されている。測定手法の開発にあたっては、各種水溶液の近赤外吸収分光特性、特に感度波長と等吸収点に着目し、PLS解析による特徴波長の選定と濃度の回帰モデルの作成を行っている。ここで提示された近赤外吸収スペクトルは、濃度および温度に対する依存性が系統的によくまとめられており、今後の測定手法の開発や分析にとって貴重なデータといえる。回帰モデルは成分数と同数の波長を説明変数とし、等吸収点の存在により多重共線性が回避されることが合理的に説明され、予測誤差も十分小さいことが示されている。従来の光学的手法では複数成分を同時にイメージングすることは不可能であったが、本手法はこれを実現し、加えて、蛍光物質や特殊な光源を必要としない極めて実用性の高い方法である点が評価できる。

多成分濃度イメージングの結果は反応拡散の様相を視覚的に明らかにするとともに相互拡散係数の算定を可能にした。塩酸、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウムの濃度分布から求められた相互拡散係数は溶質種のみならず溶液の組み合わせによっても異なることが示され、その妥当性は文献値との比較によって検証されている。このような相互拡散係数の差異は化学反応や界面不安定化に影響することが本論文では画像と数値によって示されており、反応拡散を分析、制御する上で有意義な成果といえる。また、本論文は他の酸・アルカリ、塩、糖、アルコールについても言及しており、それらの水溶液に適用できることは本手法の発展性を保証するものといえる。

液液界面の不安定現象の分析では、相互拡散係数、密度、反応生成物が不安定化に及ぼす影響を調査した。その結果、溶液間の密度差と拡散係数比の相対関係によって不安定化への遷移時間が変化することを明らかにした。その中でも興味深い現象として、相互拡散係数の差異によって、界面を挟んで二つの不安定パターンが現れることを報告している。

これまで不安定化については可視定量的な研究がほとんどなされておらず，特に二つの不安定パターン形成は本研究によって初めて可視化された現象であり，本研究の成果は高く評価できる．

以上を総合的に判断した結果，本論文の成果は博士（工学）を授与するに十分値するものと判断できる．

4 最終試験の結果

本学の学位規定に則り，論文審査委員による論文審査会を 3 回開催し，本論文の内容および関連分野に関して多角的な視点から審査委員による筆答および口頭の試験を実施した．また，公開の論文発表会を 2017 年 2 月 22 日に開催し，学内外からの参加者を得て多角的な討論を行った．その結果，申請者は論文内容および関連科目に関して，博士（工学）としての専門知識を十分有するものと判断され，試験は合格と判定した．

以上